

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 947.166

Procédé de fabrication de carburant d'aviation.

Société : N. V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGSOCTROOIJEN MAATSCHAPPIJ
résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 22 mai 1947, à 16^h 39^m, à Paris.

Délivré le 3 janvier 1949. — Publié le 24 juin 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 juin 1946, au nom de M. Richard C. BRANDON.
— Déclaration du déposant.)

La production d'un carburant d'aviation ayant un indice d'octane élevé et un point d'inflammabilité élevé, est très intéressante pour réduire les risques d'incendie. On sait
5 que des combustibles de ce genre peuvent être produits par l'hydrogénation des trimères d'isobutylène et autres polymères d'oléfines à chaînes ramifiées dont le point d'ébullition est de l'ordre de 120 à 205° C.
10 Les procédés qui ont été employés jusqu'à ce jour pour hydrogéner les polymères présentent certains inconvénients, parce que les polymères contiennent des petites quantités de soufre et de peroxydes. En employant des
15 catalyseurs qui résistent au soufre, tels que les oxydes de chrome ou de molybdène, l'hydrogénation doit s'accomplir à une température si élevée qu'il se produit le cracking et la dépolymérisation de la matière première,
20 ce qui est la cause d'une formation excessive d'un produit à bas point d'ébullition et des rendements inférieurs. Un catalyseur d'hydrogénation au nickel est efficace à des températures inférieures à celles où le produit le
25 cracking mais le nickel est empoisonné par des traces de soufre qui se trouvent dans le polymère, et sa durée catalytique est trop

courte pour qu'il puisse être employé commercialement.

Un objet de la présente invention est de 30. prévoir un procédé d'hydrogénation des polymères à température et pression moyennes au moyen d'un catalyseur qui conserve son activité lorsqu'on traite des produits de départ renfermant du soufre.

Un autre objet de l'invention est de prévoir 35 un procédé pour obtenir une saturation partielle ou complète des polymères avec une proportion négligeable de cracking, et obtenir une réduction simultanée de la teneur en 40 soufre.

Selon la présente invention, des catalyseurs très satisfaisants pour hydrogéner les trimères d'isobutylène et polymères analogues sont préparés en déposant une petite quantité d'un 45 métal de la mine du platine, de préférence du platine ou du palladium, sur un support minéral poreux tel que de l'alumine.

Les conditions désirées pour cette hydrogé- 50 nation ont été fixées par des essais à des températures de l'ordre de 95 à 315° C et des pressions de l'ordre de 1 atmosphère à 3,5 kg/cm². D'une manière générale, ces essais indiquent qu'à 95° C et à la pression atmo-

sphérique, il n se produit qu'un faible hydrogénation des hydrocarbures non saturés. Lorsque la température cr it jusqu'à 205° C il se produit une saturation complète des polymères oléfiniques. A 315° C env n, un léger cracking commence à se produire. Une certaine augmentation de l'hydrogénation se produit à une température donnée pour un taux d'alimentation et un catalyseur donnés, avec augmentation de la pression, mais à une température optimum pour obtenir une saturation complète, une pression élevée n'est pas

nécessaire. Pour obtenir une saturation complète, on emploie un excès d'hydrogène, c'est-à-dire un excès de la proportion st echiométrique requise pour l'hydrogénation complète.

Comme l'indiquent les résultats qui figurent au tableau suivant, l'opération faite à 205° C et à une pression atmosphérique ou légèrement supérieure à la pression atmosphérique produit une saturation complète des polymères oléfiniques dans une fraction de trimère typique obtenue par la polymérisation des butènes en présence d'acide sulfurique.

Hydrogénation des trimères avec catalyseurs de métal précieux.

NUMÉRO DE L'ESSAI.	ALIMENTA- TION.	PMC-22.	PMC-23.	PMC-27.	PMC-28.
<i>Conditions opératoires.</i>					
Catalyseur.....	—	2 % Pd sur Al ₂ O ₃	2 % Pt sur Al ₂ O ₃	2 % Pt sur Al ₂ O ₃	2 % Pt sur Al ₂ O ₃
Température en °C.....	—	205	205	205	205
Pression, kg/cm ²	—	50	atmosph.	50	atmosph.
Taux d'alim. du naphte, V/V/HR.....	—	1.0	1.0	1.0	1.0
Taux d'alim. de l'hydrogène, CF/B.....	—	1.500	1.500	1.500	1.500
Durée de l'essai, heures.....	—	4	4	4	4
Âge du catalyseur, heures.....	a	nul	4	nul	4
<i>Rendements de 35 plaques /10 Ref rapport distillation.</i>					
Fractions de têtes 102°.....	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Dimères 102-105 °C.....	2.5	1.4	1.4	2.0	1.0
Fraction intermédiaire 105-177 °C.....	12.0	10.0	8.0	6.0	3.0
Trimères 177-180° C.....	73.6	74.6	76.6	74.0	77.0
Fractions de queue (A).....	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
<i>Analyse des condensats.</i>					
Indice du brome, og/g.....	55.5	nul	nul	nul	nul
Densité 20/4 °C.....	0.757	744	0.743	0.743	0.743
Soufre turbidimétrique, % en poids.....	0.0039	0.0024	0.0013	0.0002	0.0002
Gravité, °API.....	34.5	58.0	58.1	57.5	58.0
<i>Distillation :</i>					
Polymères d'isobutane, °C.....	130	137	137	138	137
5 %.....	153	148	152	150	148
10 %.....	159	157	158	157	157
50 %.....	173	174	173	172	173
90 %.....	175	177	176	176	176
F.B.P., 0 °C.....	177	186	190	185	178
Récupération, %.....	98.5	98.0	98.0	98.5	98.0
Pertes, %.....	0.6	0.9	1.2	0.7	0.8
<i>Analyse des fractions trimères.</i>					
Indice de brome, Cg/g.....	57.9	nul	nul	nul	nul
Densité, 20/4 °C.....	0.758	0.746	0.746	0.746	0.746
Oléfines, vol. %.....	61	nul	nul	nul	nul
Soufre turbidimétrique, poids %.....	0.0016	0.0004	0.0003	0.0001	0.0000
Indice d'octane d'aviation plus 4 ml. TEL/gal.....	89.8	— 1.23	— 1.71	— 1.60	— 1.67
Indice d'octane d'aviation ASTM.....	89.8	108	110	109	109
(A) Une fraction de queue de 10 % fut prise dans tous les essais pour faciliter la distillation, mais la matière contient essentiellement des trimères.					
Volumes d'alimentation par volume de catalyseur par heure.					

Les résultats indiqués dans ce tableau montrent que l'indice d'octane d'aviation avec 4 cc. de plomb tétraéthyle (TEL) pour 4,5 l. a été porté d'environ 90 à un niveau d'iso-octane plus 1,6 cc. de plomb tétraéthyle (TEL) pour 4,5 l. ce qui correspond à un taux d'environ 109. Le fractionnement précis des produits indique qu'il ne s'est pas produit de cracking appréciable. Donc les frais de refractionnement peuvent être éliminés et une économie marquée provient donc du fait que l'on évite les pertes produites par le cracking.

Les matières catalytiques pour obtenir les résultats indiqués au tableau contiennent 2 % en poids de platine et palladium sur l'alumine, sous forme de morceaux cylindriques comprimés d'environ 3 x 3 mm. de grosseur; toutefois, des modifications peuvent être faites dans la forme, la dimension, les ingrédients et les proportions, comme on verra ci-après.

Pour préparer les matières catalytiques pour obtenir les résultats de la présente invention, une petite quantité de métal de la mine du platine et plus précisément du platine ou du palladium, par exemple 0,1 à 10 % en poids, est incorporée à un support tel que l'alumine, qui est un oxyde hydraté présentant des pores ultramicroscopiques. Le gel de silice est un autre exemple de ce genre de support.

On peut procéder de deux manières à l'incorporation du métal de la mine du platine, finement divisé ou de dimensions colloïdales au support: 1° l'imprégnation du support avec une solution saline ou acide (tel que chloroplatinate d'ammoniaque ou acide chloroplatinique), suivi d'un séchage lent, et de la décomposition ou de la réduction par la chaleur du composé qui s'est déposé; et 2° mélange du support en poudre avec des particules finement divisées ou colloïdales du métal par exemple (noir de platine), suivi d'extrudage ou de mise en pilules. Ce mélange est extrudé à l'état humide, puis séché. Le mélange mis en pellicule est sec lorsqu'il est comprimé sous forme compacte de pilules ou de boulettes. La forme compacte est la meilleure pour le procédé ici décrit.

La matière catalytique mise sous forme de boulettes peut être employée dans une opération avec masse catalytique fixe, ou bien la matière compacte peut être granulée pour lui

donner une plus petite dimension pour l'employer selon les principes de la technique du catalyseur fluide ou mobile.

Les matières catalytiques employées pour la mise en œuvre du procédé selon la présente invention, résistent bien à l'action d'empoisonnement des composés de soufre, des peroxydes organiques et autres polymères non saturés qui sont généralement présents dans les polymères oléfiniques à chaîne ramifiée. Ces matières ont été employées pour des opérations qui duraient plus de 100 heures sans perdre leur activité. On peut les régénérer d'une manière satisfaisante en brûlant d'une manière contrôlée les dépôts carbonatés qui ont tendance à se former à des températures élevées.

RÉSUMÉ.

L'invention a principalement pour objet :

1° Un procédé pour produire des carburants d'aviation à pouvoir antidétonant élevé à partir de polymères oléfiniques, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

a. On met en contact des polymères oléfiniques et de l'hydrogène avec un catalyseur contenant une petite quantité de métal de la mine du platine sur un support à température modérément élevée, et l'on hydrogène ainsi les polymères oléfiniques, sans qu'il se produise de cracking appréciable, pour obtenir des hydrocarbures ayant un bas point d'ébullition;

b. On fait réagir un polymère oléfinique à chaîne ramifiée dont le point d'ébullition est de l'ordre de 120 à 205° C, et renfermant des impuretés sulfurées avec de l'hydrogène à une température de l'ordre de 95 à 315° C en les maintenant en contact avec une matière catalytique compacte sur un support d'oxyde hydraté ayant des pores ultramicroscopiques portant de 0,1 à 10 % en poids d'un métal de la mine du platine finement divisé, à savoir, platine et/ou palladium;

c. On fait réagir le trimère d'isobutylène à l'état de vapeurs avec un excès d'hydrogène à des températures de l'ordre de 95 à 205° C, pendant son contact avec des morceaux compacts de matière catalytique contenant de 0,1

à 10 % en poids de platine colloïdal mélangé avec de l'alumine;

- d. On fait réagir le trimère d'isobutylène à l'état de vapeurs avec un excès d'hydrogène
5 à des températures atteignant de 200 à 400° F pendant le contact avec des boules de matières catalytiques contenant 0,1 à 10 % en poids de palladium colloïdal mélangé avec de l'alumine.

2° A titre de produits industriels nouveaux 10 les carburants d'aviation obtenus par le procédé ci-dessus.

Société : INTERNATIONALE
HYDROGENEERINGSOCTROOIEN
MAATSCHAPPIJ.

Par procuration :
Cabinet Lavoix.

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).